

- 107, 1992 bzw. **1995**, 35, 1848; c) J. Lourie, J. F. Hartwig, *ibid.* **1996**, 108, 2531 bzw. **1996**, 36, 2359.
- [3] I. Klement, H. Lütjens, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1496.
- [4] I. Klement, P. Knochel, *Synlett* **1995**, 1113; *ibid.* **1996**, 1004.
- [5] a) J. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, 266, 72; b) S. M. Pereira, G. P. Savage, G. W. Simpson, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 1023; c) R. P. Hughes, H. A. Trujillo, *Organometallics* **1996**, 15, 286; d) D. P. Curran, S. Hadida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2531; e) D. P. Curran, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6480; f) D. P. Curran, *Chemtracts: Org. Chem.* **1996**, 9, 75.
- [6] a) E. Negishi, L. F. Valente, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3298; b) M. Kobayashi, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5223; c) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340; Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 955.
- [7] M. F. Rettig, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 134.
- [8] C. E. Tucker, T. N. Majid, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3983.
- [9] L. Brandsma, H. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Springer, Heidelberg, **1987**, S. 125.
- [10] F. Langer, K. Püntener, R. Stürmer, P. Knochel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 715.
- [11] a) Q. Y. Chen, Z. Y. Yang, Y. B. He, *J. Fluorine Chem.* **1987**, 37, 171; b) N. Yoshino, M. Kitamura, T. Seto, Y. Shibata, M. Abe, K. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 2141.
- [12] a) T. Imamoto, T. Kusomoto, N. Suzuki, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5301; b) A. Börner, J. Ward, W. Ruth, J. Holz, A. Kless, D. Heller, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 10419.
- [13] S. C. Berk, M. C. P. Yeh, N. Jeong, P. Knochel, *Organometallics* **1990**, 9, 3053.

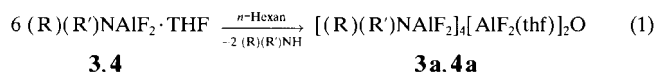
## Synthesen und Strukturen von Aluminium-Fluor-Sauerstoff-Clustern\*\*

Said D. Waezsada, Feng-Quan Liu, Craig E. Barnes, Herbert W. Roesky,\* Mavis L. Montero und Isabel Usón

Professor Heribert Offermanns zum 60. Geburtstag gewidmet

$\text{AlF}_3$  und Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), die große Bedeutung für die Aluminiumgewinnung haben,<sup>[1]</sup> gehören neben Fluorwasserstoff zu den wichtigsten technischen anorganischen Fluorprodukten. Demgegenüber sind organische Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{RAlF}_2$  weitgehend unbekannt. Lediglich K. Ziegler<sup>[2]</sup> erwähnte die Reaktion von  $\text{EtAlCl}_2$  mit Natriumfluorid, ohne das Reaktionsprodukt näher zu charakterisieren. Kürzlich haben wir gezeigt, daß  $(\text{R})(\text{R}')\text{NAlMe}_2$ -Verbindungen mit  $\text{Me}_3\text{SnF}$  unter Bildung von  $\text{Me}_4\text{Sn}$  zu  $(\text{R})(\text{R}')\text{NAlF}_2$  reagieren.<sup>[3]</sup> Strukturanalysen haben ergeben, daß diese Verbindungen bei Abwesenheit von Donorlösungsmitteln als Trimere vorliegen. Behandelt man die Trimere mit wasserfreiem THF, so bilden sich erwartungsgemäß Addukte der Zusammensetzung  $(\text{R})(\text{R}')\text{NAlF}_2 \cdot \text{THF}$ . Wir stellten nun fest, daß in Abhängigkeit von den Substituenten R und R' Folgereaktionen eintreten können, wenn die THF-Addukte aus *n*-Hexan umkristallisiert werden. Im Falle der Verbindungen  $(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{Si}(\text{iPr})\text{Me}_2]\text{NAlF}_2 \cdot \text{THF}$  **1** und  $(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{Si}(\text{iBu})\text{Me}_2]\text{NAlF}_2 \cdot \text{THF}$  **2** erhält man quantitativ die Addukte zurück. Völlig anders verhalten sich die Verbindungen, bei denen die Substituenten in *ortho*-Position am Phenylring der Reste R oder die Substituenten am Silicium-

atom der Reste R' kleiner sind: Die Verbindungen  $(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{Si}(\text{iBu})\text{Me}_2]\text{NAlF}_2 \cdot \text{THF}$  **3** und  $(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\text{NAlF}_2 \cdot \text{THF}$  **4** werden in die Aluminiumcluster **3a** bzw. **4a** überführt, die ein Sauerstoffatom im Zentrum der Tetrakisheptaeder  $\text{Al}_6\text{F}_{12}$  enthalten [Gl. (1)].



Das Grundgerüst von **1** entspricht dem von **2** und das von **3a** dem von **4a**. Aus diesem Grund wird auf eine nähere Diskussion der metrischen kristallographischen Daten von **2** und **3a** verzichtet. Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .<sup>[4]</sup> Die Koordination an Al(1) in **1** (Abb. 1) ist leicht verzerrt tetraedrisch mit Bindungswinkeln

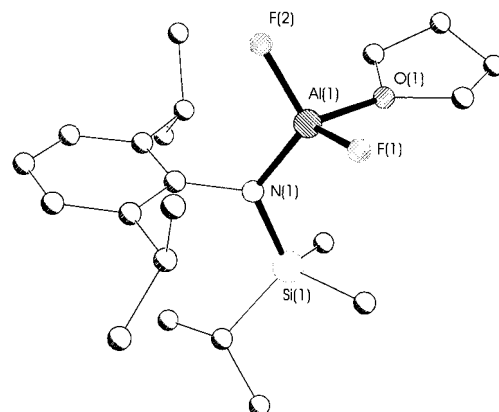


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al(1)-F(2) 165.3(2), Al(1)-F(1) 166.0(2), Al(1)-N(1) 180.9(2), Al(1)-O(1) 185.6(2); F(2)-Al(1)-F(1) 112.0(1), F(2)-Al(1)-N(1) 112.3(1), F(1)-Al(1)-N(1) 118.1(1), F(2)-Al(1)-O(1) 104.4(1), F(1)-Al(1)-O(1) 98.6(1), N(1)-Al(1)-O(1) 109.6(1).

zwischen 98.6 und 118.1°. Die mittlere Al-F-Bindungslänge (165.7 pm) ist vergleichbar mit den terminalen Al-F-Bindungslängen in  $[(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\text{NAlF}_2]_3$ .<sup>[3]</sup> Die Verbindung **4a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .<sup>[4]</sup> Jedes Aluminiumatom in **4a** ist sechsfach koordiniert (Abb. 2). Alle Aluminiumatome sind an vier Fluoratome und an das zentrale Sauerstoffatom gebunden. Zusätzlich koordinieren an Al(1) und Al(2) die Aminogruppen und an Al(3) ein THF-Molekül; die Koordinationsumgebungen dieser Al-Atome sind verzerrt *trans*-oktaedrisch ( $\text{AlF}_4\text{ON}$  bzw.  $\text{AlF}_4\text{O}_2$ ). Die Fluoratome verbrücken je zwei Aluminiumatome, wobei die mittlere Al-F-Bindungslänge 182.8 pm beträgt. Dieser Wert ist wesentlich größer als der mittlere terminale Al-F-Abstand in **1**. Die *trans*- und *cis*-F-Al-F-Winkel an Al(3) (mittlerer Wert 172.0 bzw. 89.9°) sind größer als die Winkel an Al(1) und Al(2) (mittlerer Wert 150.2 bzw. 86.5°). Das O(3)-Atom im Zentrum des Käfigs ist in einer verzerrt oktaedrischen Koordination an sechs Aluminiumatome gebunden. Der Al-O-Abstand ist für Al(3) (1.903 pm) kürzer als für Al(1) und Al(2) (mittlerer Wert 2.267 pm).

Der Sauerstoffeinbau unter Eliminierung von zwei Aminomolekülen könnte durch Wasser oder THF hervorgerufen werden. Um dies aufzuklären, wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von Lösungen von **1** und **3** in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  in Abhängigkeit von der Temperatur ( $-90$ – $0^\circ\text{C}$ ) aufgenommen. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **1** tritt erwartungsgemäß bis

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. S. D. Waezsada, Dr. F.-Q. Liu, Prof. C. E. Barnes, Dr. M. L. Montero, Dr. I. Usón  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-3373  
E-mail: hroesky@gwdg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

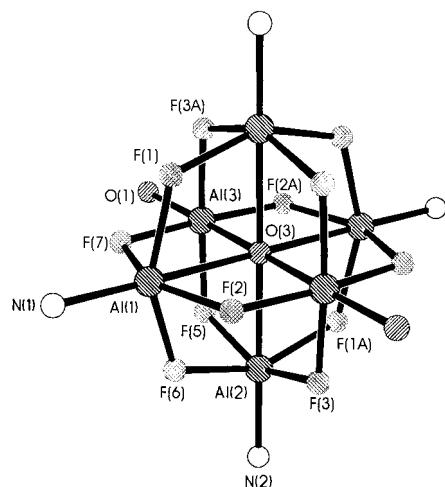


Abb. 2. Struktur von **4a** im Kristall. Von den THF-Solvensmolekülen und den Liganden sind der Übersicht halber nur die an das Aluminium bindenden Atome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Al(2)–F(1A) 184.0(2), Al(3)–F(3A) 179.9(2), Al(3)–F(2A) 179.9(2), F(7)–Al(1)–F(1) 86.1(1), F(2)–Al(1)–F(6) 86.4(1), F(2)–Al(1)–F(1) 85.7(1), F(7)–Al(1)–F(6) 86.6(1), F(1)–Al(1)–F(6) 150.1(1), N(1)–Al(1)–O(3) 179.2(1), F(7)–Al(1)–F(2) 150.1(1), F(5)–Al(2)–F(6) 86.0(1), N(1)–Al(1)–F(6) 105.5(1), F(1)–Al(1)–O(3) 75.1(1), F(7)–Al(3)–F(5) 89.9(1), F(7)–Al(3)–O(1) 93.6(1).

–90 °C ein Singulett auf. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **3** hingegen spaltet bei –90 °C das Singulett ( $\delta = -174.3$  bei Raumtemperatur) in drei Signale ( $\delta = -134.2$ , –165.6, 172.7) im Verhältnis 1:1:1 auf. Darüber hinaus sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** Spuren des freigesetzten Amins zu erkennen. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **3a** ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ) weist bei Raumtemperatur eine Vielzahl von Resonanzsignalen auf, die bei 70 °C in zwei Signale im Verhältnis 1:2 übergehen. Erst dieses Spektrum kann eindeutig der Clusterstruktur zugeordnet werden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $(\text{R})(\text{R}')\text{AlF}_2 \cdot \text{THF}$  haben die beiden erwarteten Resonanzsignale. Fügt man weiteres THF zu den Proben hinzu, so kommt es bis –90 °C nicht zu einer Differenzierung von koordiniertem und freiem THF. Dies belegt den schnellen Austausch der THF-Moleküle.

Die Möglichkeit einer partiellen Hydrolyse konnte nach der kontrollierten Hydrolyse einer Probe von **4** ausgeschlossen werden. Hiernach tritt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum das Signal für  $\text{Me}_3\text{SiF}$  mit großer Intensität auf. Es kann demnach nur noch die Reaktion mit THF in Betracht gezogen werden. Über Reaktionen aliphatischer Ether mit Elementhalogeniden der 13. Gruppe ist mehrfach berichtet worden.<sup>[7]</sup> Die Reaktion von  $\text{R}_2\text{O}$  mit  $\text{BCl}_3$  führt zur Bildung von  $\text{RCl}$  und  $\text{ROBCl}_2$ . Dagegen erhält man bei der entsprechenden Reaktion mit  $\text{BF}_3$  Alkohole neben Olefinen.<sup>[8]</sup> Untersuchungen analoger Reaktionen von THF mit  $\text{BF}_3$ <sup>[9]</sup> oder  $\text{AlCl}_3$ <sup>[10]</sup> sind ebenfalls dokumentiert; sie führen stets zur THF-Spaltung unter Ringöffnung. Die Reaktion von  $(\text{R})(\text{R}')\text{AlF}_2 \cdot \text{THF}$  führt also in Abhängigkeit der Substituenten R und R' zu Aluminium-Fluor-Sauerstoff-Clustern. Erstmals erhält man eine Molekülverbindung des Sauerstoffs, bei der das Sauerstoffatom sechsfach von einem Hauptgruppenelement umgeben ist. Dieser Strukturtyp war bisher nur von d- und f-Elementen bekannt.<sup>[1]</sup>

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1995.
- [2] K. Ziegler, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, GB-B 779.873, 1957 [*Chem. Abstr.* 1957, 51, 17981 a].
- [3] S. D. Waezsada, F.-Q. Liu, E. F. Murphy, H. W. Roesky, M. Teichert, I. Usón, H.-G. Schmidt, T. Albers, E. Parisini, M. Noltemeyer, *Organometallics* 1997, 16, 1260.
- [4] Kristallstrukturanalysen: **1**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{AlF}_2\text{NOSi}$ ,  $M_r = 413.59$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 954.7(2)$ ,  $b = 1324.6(3)$ ,  $c = 1951.7(4)$  pm,  $\beta = 90.54(3)^\circ$ ,  $V = 2.468(1)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.113$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 896$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 243$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.155$  mm<sup>-1</sup>. Kristallabmessungen:  $0.4 \times 0.4 \times 0.2$  mm<sup>3</sup>,  $6 \leq 2\theta \leq 44^\circ$ ; von den 5216 gesammelten Reflexen sind 3226 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung von 252 Parametern mit Hilfe von 0 Restraints verwendet. Die  $R$ -Werte sind  $R1 = 0.0572$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = 0.1722$  (sämtliche Daten); min./max. Restelektronendichte:  $-332/226$  e nm<sup>-3</sup>. – **2**:  $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{AlF}_2\text{NOSi}$ ,  $M_r = 428.64$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1445.9(7)$ ,  $b = 1638(1)$ ,  $c = 2345.7(9)$  pm,  $\alpha = 90.23(2)$ ,  $\beta = 101.83(2)$ ,  $\gamma = 110.54(2)^\circ$ ,  $V = 5.074(4)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.122$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1864$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 193$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.153$  mm<sup>-1</sup>. Kristallabmessungen:  $0.4 \times 0.3 \times 0.3$  mm<sup>3</sup>,  $4 \leq 2\theta \leq 52^\circ$ ; von den 78028 gesammelten Reflexen sind 20680 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung von 1225 Parametern mit Hilfe von 1204 Restraints verwendet. Die  $R$ -Werte sind  $R1 = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma F_o = 0.0558$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w F_o^4]^{1/2} = 0.1244$  (sämtliche Daten); min./max. Restelektronendichte:  $-250/563$  e nm<sup>-3</sup>. – **3a**:  $\text{C}_{64}\text{H}_{112}\text{Al}_6\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{Si}_4$ ,  $M_r = 1487.84$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 3180.8(4)$ ,  $b = 1569.4(3)$ ,  $c = 2692.2(4)$  pm,  $\beta = 113.11(1)^\circ$ ,  $V = 12.361(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.261$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 5004$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 133$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.209$  mm<sup>-1</sup>. Kristallabmessungen:  $0.4 \times 0.4 \times 0.2$  mm<sup>3</sup>,  $4 \leq 2\theta \leq 52^\circ$ ; von den 41945 gesammelten Reflexen sind 22119 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung von 1525 Parametern mit Hilfe von 664 Restraints verwendet. Die  $R$ -Werte sind  $R1 = 0.0725$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = 0.1702$  (sämtliche Daten); min./max. Restelektronendichte:  $-613/696$  e nm<sup>-3</sup>. – **4a**:  $\text{C}_{68}\text{H}_{120}\text{Al}_6\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{Si}_4$ ,  $M_r = 1543.95$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1338.7(3)$ ,  $b = 2468.3(8)$ ,  $c = 1509.8(7)$  pm,  $\beta = 115.82(2)^\circ$ ,  $V = 4.491(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.248$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1804$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 193$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.197$  mm<sup>-1</sup>. Kristallabmessungen:  $0.7 \times 0.6 \times 0.6$  mm<sup>3</sup>,  $6 \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ; von den 8978 gesammelten Reflexen sind 7803 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung von 579 Parametern mit Hilfe von 338 Restraints verwendet. Die  $R$ -Werte sind  $R1 = 0.0609$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR2 = 0.1845$  (sämtliche Daten); min./max. Restelektronendichte:  $-487/360$  e nm<sup>-3</sup>. – Die Daten von **1** und **3a** wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer mit einem Siemens-CCD-Flächendetektor gesammelt. Die Intensitäten wurden mit  $\psi$ - und  $\omega$ -Scans aufgenommen. Die Integration der Daten wurde mit dem Programm SAINT ausgeführt. Die Daten von **2** und **4a** wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90/96)<sup>[5]</sup> und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert<sup>[6]</sup> werden. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert in die Verfeinerung einbezogen. Alle Fehlordenungen konnten mit Hilfe von Abstands- und ADP-Restraints aufgelöst und anisotrop verfeinert werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als supplementary publication no. CCDC-100624 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1990, 46, 467.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXL-93/96, Programm für die Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.
- [7] V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* 1983, 249.
- [8] F. Mooney, M. A. Qaseem, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967, 230.
- [9] C. Eaborn, N. Retta, J. D. Smith, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* 1982, 235, 265.
- [10] L. Smith, *Organometallics* 1995, 14, 3098.

Eingegangen am 10. Juli 1997 [Z10667]

**Stichwörter:** Aluminium • Cluster • Fluor • O-Liganden